



PCT/FR03/01254

BEST AVAILABLE COPY

BREVET D'INVENTION

REC'D 14 JUL 2003

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION PCT

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 24 AVR. 2003

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354°01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 260393

REMISE DES PIÈCES DATE 25 AVRIL 2002 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 2 5 AVR. 2002		11 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE Cabinet SUEUR et L'HELGOUALCH 109, boulevard Haussmann 75008 PARIS	
Vos références pour ce dossier (facultatif) B0433FR			
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N° _____ Date ____/____/____	
ou demande de certificat d'utilité initiale		N° _____ Date ____/____/____	
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N° _____ Date ____/____/____	
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Couches épaisses de YBa2Cu3O7-y, procédé pour leur préparation.			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		Centre National de la Recherche Scientifique	
Prénoms			
Forme juridique		Etablissement Public à caractère scientifique et technique	
N° SIREN		
Code APE-NAF		
Adresse		3, rue Michel Ange	
Rue			
Code postal et ville		75016 PARIS	
Pays		FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			

REMISE DES PIÈCES DATE 25 AVRIL 2002 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI 0205217		DB 540 W / 260899	
Vos références pour ce dossier : <i>(facultatif)</i>		B0433FR	
6 MANDATAIRE			
Nom			
Prénom			
Cabinet ou Société		Cabinet SUEUR & L'HELGOUALCH	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel			
Adresse	Rue	109, boulevard Haussmann	
	Code postal et ville	75008	PARIS
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		01.53.30.26.30.	
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		01.53.30.26.39.	
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>		sueur@compuserve.com	
7 INVENTEUR (S)			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt <i>(joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence)</i> :	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Yvette SUEUR (CPI 92-1232)		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI M. ROCHET	

La présente invention concerne un procédé de préparation de couches épaisses de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$, ainsi que les couches épaisses obtenues.

5 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ (désigné ci-après par YBCO) est un composé intéressant pour ses propriétés de supraconducteur. Les grandeurs principales qui caractérisent l'état supraconducteur sont la température critique (T_c), la densité de courant critique (J_c) et le champ magnétique critique (H_c).

10 Le procédé dit "spray pyrolyse ultrasonore" désigné ci-après par procédé USP est une technique de dépôt connue pour la synthèse de couches de YBCO. Le procédé USP consiste à pulvériser une solution contenant les précurseurs des éléments chimiques à déposer pour former un aérosol, à transporter l'aérosol à l'aide d'un gaz porteur à une température
15 voisine de la température ambiante depuis sa source jusqu'à une zone de réaction où il entre en contact avec la surface d'un substrat chauffé sur lequel il subit une pyrolyse.

La pulvérisation de la solution de précurseurs peut être effectuée selon différentes techniques. La technique par
20 ultra-sons est préférée, car elle permet de contrôler la taille des gouttelettes et de produire des gouttelettes relativement petites ($\approx 3 \mu\text{m}$), avec une distribution en taille très homogène et étroite.

Le procédé USP dit "ex situ" est mis en œuvre avec une
25 température de substrat inférieure à 500°C . Il est alors indispensable de soumettre la couche obtenue à un traitement thermique subséquent.

Le procédé USP dit "in situ" est mis en œuvre avec une température de substrat nettement supérieure à 500°C . Le
30 traitement thermique subséquent n'est alors plus indispensable. Diverses publications antérieures portent sur des procédés USP in situ, mis en œuvre à des températures entre 800°C et 900°C . T. C. Shields, et al., [Supercond. Sci. And Techn. 15 (1) 99-103 (2002)] décrivent la synthèse par USP à
35 température élevée de YBCO sur un substrat constitué par un monocristal de STO (SrTiO_3). L'aérosol est une solution 5.10^{-3} M obtenue en introduisant dans l'acide nitrique 0,1 M les quantités appropriées des nitrates respectifs, de sorte que le rapport stœchiométrique $\text{Y/Ba/Cu} = 1/2/0,5$ soit respec-

té. L'aérosol est envoyé sur un substrat chauffé à une température entre 800°C et 900°C, par 30 cycles de 30 sec chacun, à cause de la chute de température du substrat. Pour le substrat STO, les meilleurs résultats ont été obtenus à
 5 850°C : film épitaxial, $T_c = 91$ K, J_c de l'ordre de $1,2 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ à 77 K.

A. Ferreri, et al (*Physica C* 351 (2001) 58-61) décrivent des procédés de dépôt de YBCO par USP à partir de solutions de précurseurs nitrates, le substrat LAO (LaAlO_3) étant à une
 10 température de 900°C. Les trois nitrates précurseurs ont été préparés par dissolution des oxydes correspondants dans l'acide nitrique. Une solution de précurseurs a été préparée en mélangeant les solutions de nitrates dans des proportions telles que la concentration globale soit de $7,5 \cdot 10^{-3}$ M avec
 15 un rapport stœchiométrique Y/Ba/Cu = 1/2/0,6. D'autres solutions de précurseurs ont été préparées avec une concentration globale respective de $3,75 \cdot 10^{-3}$ M, $1,5 \cdot 10^{-3}$ M et de $0,75 \cdot 10^{-3}$ M. Les meilleures propriétés ont été obtenues pour la concentration $1,5 \cdot 10^{-3}$ M qui a donné une bonne structure
 20 cristalline, une microstructure présentant une certaine porosité, mais néanmoins une bonne connectivité des grains, et une T_c de 85 K. Une $J_c > 10^4 \text{ A.cm}^{-2}$ à 77 K est citée dans le résumé.

J.L. MacManus-Driscoll, et al ("*In-plane aligned YBCO*
 25 *thick films grown in situ by high temperature ultrasonic spray pyrolysis*", *Supercond. Sci. Technol.* 14, (2001) 96-102) décrivent le dépôt de YBCO sur divers substrats, notamment LAO, monocristal Ag, MgO, Ag en feuille polycristalline texturée. Le dépôt a été effectué par USP, le substrat étant
 30 à 900°C, à partir d'une solution de nitrates avec un rapport stœchiométrique Y/Ba/Cu = 1/2/0,6. La concentration globale en nitrates de la solution de précurseurs était de $1 \cdot 10^{-2}$ M, $7,5 \cdot 10^{-3}$ M, $3,75 \cdot 10^{-3}$ M, $1,5 \cdot 10^{-3}$ M et $0,75 \cdot 10^{-3}$ M. Les meilleures propriétés apparaissent sur les couches obtenues à
 35 partir de la solution la plus diluée. J_c à 77 K n'est cependant pas supérieur à 10^4 A.cm^{-2} . Les auteurs de cet article recommandent d'utiliser des solutions plus diluées pour améliorer la T_c et la J_c des couches épaisses obtenues, en augmentant la durée du traitement. En effet, l'objectif est

de former des films ayant une épaisseur de quelques microns. Or la taille des gouttes utilisées dans la technique USP est de l'ordre d'une dizaine de μm . Il semble donc a priori préférable de diminuer la concentration en précurseurs afin
 5 de former après pulvérisation les particules les plus petites possibles pour obtenir des films lisses de quelques μm d'épaisseur. Cependant pour une même épaisseur, le temps de dépôt sera allongé et le risque de pollution par le substrat augmenté.

10 Or les inventeurs ont constaté que, contrairement à ce qui était suggéré par l'art antérieur, il était possible d'obtenir des couches ayant une épaisseur de quelques microns ayant une rugosité inférieure au μm et dont la valeur de J_c est substantiellement améliorée, en utilisant des concentra-
 15 tions en précurseurs plus élevées que celles préconisées dans l'art antérieur lors de la mise en œuvre d'un procédé USP. C'est pourquoi la présente invention a pour objet un procédé pour la préparation de couches épaisses de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ ($y \leq 0,08$), ainsi que les couches obtenues.

20 Le procédé selon la présente invention consiste à pulvériser une solution aqueuse de précurseurs des éléments chimiques à déposer pour former un aérosol, à transporter l'aérosol à l'aide d'un gaz porteur depuis sa source jusqu'à une zone de réaction, où il entre en contact avec la surface
 25 d'un substrat chauffé sur laquelle il subit une pyrolyse, suivi d'un recuit, et il est caractérisé en ce que :

a) la solution de précurseurs est une solution de nitrate d'yttrium, de nitrate de baryum et de nitrate de cuivre dans laquelle la concentration totale en nitrates est
 30 supérieure à 10^{-1} M, et les concentrations relatives des divers précurseurs dans la solution sont telles que $0,11 \leq F_Y \leq 0,28$, $0,46 \leq F_{Ba} \leq 0,58$, $0,2 \leq F_{Cu} \leq 0,37$, F_Y , F_{Ba} et F_{Cu} étant les fractions atomiques respectives des cations,

35 b) la solution de précurseurs est pulvérisée pendant une durée de 1 mn à 5 mn ;

c) le gaz porteur est un gaz inerte dont le débit est tel qu'il génère un flux laminaire ;

d) la pyrolyse est effectuée sur le substrat chauffé à une température entre 800°C et 870°C ;

g) le recuit est effectué sous oxygène, à une température comprise entre 850°C et 880°C et supérieure d'au moins 10°C à la température de la pyrolyse au cours d'une première étape pendant une durée de 1 à 2 heures, puis à une température entre 450°C et 550°C au cours d'une deuxième étape pendant une durée de 0,5 à 1,5 heures.

FY désigne la fraction atomique $N(Y)/[N(Y)+N(Ba)+N(Cu)]$, FBa représente la fraction atomique $N(Ba)/[N(Y)+N(Ba)+N(Cu)]$, et FCu représente la fraction atomique $N(Cu)/[N(Y)+N(Ba)+N(Cu)]$, étant entendu que N(Y) représente le nombre de moles de Y par unité de volume ou de masse de Y, N(Cu) représente le nombre de moles de Cu par unité de volume ou de masse de Cu, et N(Ba) représente le nombre de moles de Ba par unité de volume ou de masse de Ba.

Les précurseurs préférés sont le nitrate de cuivre $Cu(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ ($n \geq 2,5$), le nitrate d'yttrium $Y(NO_3)_3 \cdot mH_2O$ ($m \geq 4$) et le nitrate de baryum $Ba(NO_3)_2$. Les proportions respectives des différents nitrates dans la solution de précurseurs sont de préférence telles que $FY = 0,2$, $FBa = 0,56$, $FCu = 0,27$, (ce qui correspond à la stœchiométrie Y:1, Ba:2,65, Cu:1,35. Il est particulièrement intéressant d'utiliser une solution de précurseurs dans laquelle la stœchiométrie ci-dessus est respectée, et dans laquelle la concentration totale en ions nitrates est sensiblement égale à la concentration à saturation, qui dépend de la température. Par exemple, pour une solution aqueuse de précurseurs à température ambiante, la concentration à saturation en nitrates est $\approx 0,3$ M.

Pour limiter la portée des effets transitoires, il est préférable d'effectuer la pulvérisation pendant une durée supérieure à 3 min, plus particulièrement supérieure à 4 min.

Le substrat sur lequel la couche de $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ est déposée peut être choisi notamment parmi MgO, LAO ($LaAlO_3$), STO ($SrTiO_3$), un substrat métallique d'Ag non texturé et un substrat Ag à texture bi-axiale, un substrat ZrO_2 stabilisé par l'oxyde d'yttrium (YSZ).

Le gaz porteur utilisé pour le transport de l'aérosol peut être choisi parmi l'argon et l'azote.

La mise en œuvre du procédé de l'invention permet d'obtenir des couches micrométriques de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$, $y \leq 0,08$
5 (c'est-à-dire des couches ayant une épaisseur de $1 \mu\text{m}$ à $10 \mu\text{m}$) pour lesquelles la valeur de J_c à 77 K et dans le champ magnétique résiduel terrestre est supérieure à $10^6 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Les couches de YBCO qui sont obtenues par le procédé de l'invention sont particulièrement adaptées pour les applica-
10 tions de matériaux supraconducteurs relatives au transport de courant électrique et les utilisations en champ magnétique fort. Pour ces applications, les matériaux utilisés doivent se présenter sous forme de couche ayant une épaisseur entre 1 et plusieurs microns, avoir une densité de courant critique
15 élevée au moins égale à 10^6 A/cm^2 , une température d'utilisation supérieure à 77 K, et une grande robustesse. Les matériaux obtenus par le procédé de l'invention répondent à ces critères et le faible coût de production les rend particulièrement attractifs. Il faut noter en outre que le procédé
20 peut être mis en œuvre en continu, contrairement à d'autres procédés de dépôt utilisant des voies physiques (ablation laser, magnétron, pulvérisation cathodique, MBE ...). Le dépôt d'une couche de YBCO sur un substrat monocristallin (STO, MgO ...) est particulièrement avantageux pour les applications dans
25 le domaine de l'électronique. Les substrats métalliques seront préférés pour l'élaboration de câbles.

La présente invention est expliquée plus en détail par référence aux exemples de réalisation décrits ci-après, auxquels elle ne saurait cependant être limitée.

30 On a utilisé un appareil comprenant un réacteur à parois froides à configuration verticale, comprenant une zone de pulvérisation, une zone de transport et une zone de pyrolyse.

La zone de pulvérisation constitue la partie génératrice de l'aérosol. Elle est constituée par une enceinte contenant
35 un transducteur piézoélectrique placé dans un milieu transmetteur et relié à un générateur d'aérosol fonctionnant à une fréquence voisine de 800 kHz et avec une puissance ultrasonore maximale de 150 watts. L'enceinte est surmontée par un récipient muni d'une membrane destiné à recevoir la

solution à pulvériser. La membrane est une membrane souple, qui ne se dégrade pas au contact de la solution de précurseurs et qui transmet les ultrasons avec un minimum d'amortissement. Les membranes en Téflon® sont particulièrement
 5 adaptées à cet usage. Ledit récipient comprend une arrivée pour le gaz porteur reliée à un débitmètre, et une sortie pour le liquide pulvérisé.

La zone de transport d'aérosol fait le lien entre la zone de pulvérisation et la zone de dépôt. Elle peut être
 10 constituée par une buse de verre reliée aux autres parties par des joints appropriés, par exemple en Téflon ®.

La zone de dépôt est constituée par une enceinte dans laquelle est placé un support pour le substrat sur lequel sera effectué le dépôt de YBCO. Le support est une plaque
 15 métallique munie d'un moyen de chauffage comprenant un dispositif de régulation, permettant de maintenir la température suffisamment constante pendant la durée de l'opération, entre 800°C et 900°C.

Après avoir réglé la fréquence du générateur à une
 20 valeur proche de la résonance du transducteur, l'opérateur ajuste la tension de sortie du générateur d'aérosol pour faire varier l'intensité du geyser naissant à la surface du liquide dans le récipient de pulvérisation. On peut ainsi modifier la quantité d'aérosol pulvérisé tout en maintenant
 25 constant le débit de gaz porteur. L'aérosol est mis en mouvement à l'aide du gaz porteur introduit dans le récipient de pulvérisation, à travers la buse de la zone de transport depuis la surface du liquide jusqu'à la zone de pyrolyse.

Exemple

30 Préparation de dépôts de YBCO sur un substrat STO

On a préparé plusieurs dépôts de YBCO à partir d'une solution de nitrates précurseurs dans les conditions suivantes :

Substrat :	STO maintenu à 825°C
35 Précurseur :	nitrates en solution aqueuse 0,3 M
Durée de pulvérisation :	4 min
Gaz porteur :	Argon, 3 l/min
Recuit in situ :	

Gaz : oxygène, 0,5 l/h
Température 850°C
Durée : Durée variable suivant les essais
(0,5 h, 1 h, 2 h, 4 h, 8 h)

5 Oxygénation in situ :

Gaz : oxygène, 3 l/mn
Température 525°C
Durée : 30 min

Analyse des dépôts obtenus

10 Chaque couche obtenue a été caractérisée par une mesure magnétique inductive dans un champ magnétique inférieur à 10 Oe. Cette mesure magnétique, bien connue et classique dans le domaine, consiste à mesurer la susceptibilité alternative de l'échantillon en fonction de la température. La partie en
15 phase χ' est utilisée pour déterminer la température critique T_c . La partie en quadrature χ'' donne le courant critique qui est déterminé au maximum de χ'' correspondant à la pleine pénétration du champ magnétique dans la couche. Connaissant le coefficient α de couplage de la bobine, le courant de
20 bobine I induisant le champ de pénétration et l'épaisseur e de la couche, on en déduit la densité de courant critique $J_c = \alpha I / e$ à une température donnée.

D'autres mesures ont été faites par une méthode résistive à 4 électrodes. Cette méthode résistive, réalisée
25 sur un micro pont de 3 mm de longueur et 100 μ m de largeur, utilise un courant pulsé de 10 μ A. Les mesures sont faites en baissant la température de 300 à 80 K. Le rapport de résistivité entre 300 K et 100 K est de l'ordre de 3,2 indiquant une bonne qualité de couche. Les mesures de T_c confirment celle
30 de susceptibilité magnétique pour ce qui est de la température critique et montrent que la largeur de la transition est $\Delta T_c = 0,7$ K définie à 80% du début de la transition, aussi appelé « onset » et 20% de la fin de la transition, aussi appelé « offset ». Selon ce critère fréquemment utilisé par
35 l'homme de l'art, les couches sont de très bonnes qualités.

Les résultats obtenus sont reportés dans la figure 1 jointe. Sur cette figure, la courbe représentée par les signes Δ représente l'évolution de T_c en fonction de la durée du recuit à 850°C, et la courbe représentée par les signes \odot

représente l'évolution de J_c en fonction de la durée du recuit. L'échelle des J_c est représentée en A/cm^2 sur l'axe des ordonnées à gauche, l'échelle des T_c est représentée en K sur l'axe des ordonnées à droite, et la durée t de recuit (en heures) est indiquée sur l'axe des abscisses.

Ces résultats montrent que les couches non recuites ne sont pas supraconductrices bien qu'ayant la composition chimique appropriée. Le recuit est nécessaire pour induire la cristallinité adéquate à l'apparition de la phase supraconductrice et à l'organisation des grains nécessaire au passage du courant. Après un recuit de 0,5 h, la température critique est mesurée à 89 K, et la densité de courant critique correspondant ne dépasse pas $10^5 A/cm^2$ à 77 K. Après une heure de recuit, la T_c a augmenté très faiblement (2%) alors que la densité de courant critique a été multiplié par 10 et dépasse maintenant $10^6 A/cm^2$.

Dans cette phase du recuit, la cristallinité a été considérablement améliorée comme le montre l'analyse de l'évolution de la texture. La texture est caractérisée par des grains en forme de plaquettes qui peuvent être posés à plat sur la surface du substrat, désignés par c_{\perp} pour rappeler que leurs axes cristallographiques c sont perpendiculaires au substrat et des grains posés sur la tranche, désignés par a_{\perp} . Il est connu que les meilleures propriétés sont observées lorsque tous les grains sont c_{\perp} . L'analyse de texture permet de déterminer la fraction volumique (a_{\perp}/c_{\perp}) des grains a_{\perp} . Elle a été réalisée par la méthode décrite dans la thèse de D. Chateigner (D. Chateigner, thèse de doctorat de l'Université de Grenoble, 1994). Cette méthode consiste à mesurer les intensités diffractées par les plans (102)-(012) observés en mode de rotation φ (aussi appelé φ scan) à l'inclinaison $\chi = 57^\circ$ ($I_{c_{\perp}}$) et $\chi = 33^\circ$ ($I_{a_{\perp}}$) et à faire le rapport (a_{\perp}/c_{\perp}) =

$$\frac{2 \sum I_{a_{\perp}}(\chi, \varphi)}{2 \sum I_{a_{\perp}}(\gamma, \varphi) + \sum I_{c_{\perp}}(\chi, \varphi)} .$$

Ce rapport (a_1/c_1) qui dépassait 60% pour $t = 0$ h a été réduit à 5% après une heure de recuit et reste stable au delà. Les grains c_1 ont des orientations dans le plan du substrat qui ne sont pas quelconques, comme le montrent les études de ϕ scan. La désorientation des uns par rapport aux autres se déduit de la largeur de raie dans ce mode de mesure. Les grains c_1 ont aussi des désorientations par rapport à la normale au substrat que l'on peut apprécier en étudiant le profil des raies (001) en mode de basculement ω (rocking curve). La mesure de la largeur de ce profil donne la désorientation des grains c_1 par rapport à la normale à la surface. Ainsi la désorientation des cristallites c_1 selon l'axe c est inférieure à $0,5^\circ$ et les grains sont désorientés de moins de 3° dans le plan du substrat. Ces grandeurs remarquables restent stables pour une et deux heures de traitement. Ce sont ces grandeurs qui confèrent à la couche la haute valeur du courant critique rarement observée pour de telles épaisseurs de couche.

Au-delà de 2 heures de recuit, la densité du courant J_c critique, puis la T_c décroissent en raison de pollutions par le substrat qui interviennent d'autant plus que la température de recuit est plus élevée et sa durée plus longue.

Il apparaît clairement que la valeur élevée de J_c , de l'ordre de 10^6 A/cm² n'est obtenue que pour un recuit de 1 à 2 heures.

Des analyses en microscopie électronique à balayage (MEB) et en transmission (MET) ont montré que la majorité des cristallites étaient bien orientées avec leur axe c perpendiculaire au substrat. L'interface substrat/ couche est plan et se réduit à quelques plans atomiques. On note, bien qu'en faible quantité, des cristallites orientées selon l'axe a perpendiculaire au substrat, en accord avec les analyses de texture décrite ci-dessus. Cette analyse d'une section transverse de la couche révèle aussi des porosités que le traitement de recuit supprime progressivement.

Le profil de courant induit dans la couche (échantillon 5 mm x 5 mm) a été analysé par une cartographie du champ induit détecté par une microsonde de Hall déplacée sur l'échantillon à la température de 77 K. Le champ induit est

ensuite traduit en terme de courant critique (selon la loi de Bean connue de l'homme de l'art) et la cartographie représentée par des lignes de niveau tout les $0,5 \text{ A/cm}^2$. Le fait que ces lignes sont continues prouve que les grains sont
5 très bien connectés. Il existe en bordure de l'échantillon des zones de plus faible courant où le champ pénètre. Le cœur de l'échantillon possède une zone de courant critique très élevée dépassant 3 MA/cm^2 alors que dans les zones faibles, il reste supérieur à $1,1 \text{ MA/cm}^2$.

Revendications

1. Procédé pour la préparation d'une couche micrométrique de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ ($y \leq 0,08$) sur un substrat, consistant à pulvériser une solution aqueuse de précurseurs des éléments chimiques à déposer pour former un aérosol, à transporter
5 l'aérosol à l'aide d'un gaz porteur depuis sa source jusqu'à une zone de réaction, où il entre en contact avec la surface d'un substrat chauffé sur laquelle il subit une pyrolyse, suivi d'un recuit, caractérisé en ce que :

a) la solution de précurseurs est une solution de
10 nitrate d'yttrium, de nitrate de baryum et de nitrate de cuivre dans laquelle la concentration totale en nitrates est supérieure à 10^{-1} M, et les concentrations relatives des divers précurseurs dans la solution sont telles que
0,11 \leq FY \leq 0,28, 0,46 \leq FBa \leq 0,58, 0,2 \leq FCu \leq 0,37, FY,
15 FBa et FCu étant les fractions atomiques respectives des cations,

b) la solution de précurseurs est pulvérisée pendant une durée de 1 mn à 5 mn ;

c) le gaz porteur est un gaz inerte dont le débit est
20 tel qu'il génère un flux laminaire ;

d) la pyrolyse est effectuée sur le substrat chauffé à une température entre 800°C et 870°C ;

e) le recuit est effectué sous oxygène, à une température comprise entre 850°C et 880°C et supérieure d'au
25 moins 10°C à la température de la pyrolyse au cours d'une première étape pendant une durée de 1 à 2 heures, puis à une température entre 450°C et 550°C au cours d'une deuxième étape pendant une durée de 0,5 à 1,5 heures.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce
30 que le précurseur de cuivre est $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n \geq 2,5$.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le précurseur d'yttrium est le nitrate d'yttrium $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, $m \geq 4$.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce
35 que le précurseur de baryum est $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les proportions respectives des différents nitrates dans

la solution de précurseurs sont telles que $FY = 0,2$, $Ba = 0,56$, $Cu = 0,27$.

5 6. Procédé selon la revendication 1, caractérisée en ce que la concentration totale en ions nitrates est sensiblement égale à la concentration à saturation.

7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le substrat sur lequel la couche de $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ est déposée est choisi parmi MgO , LAO ($LaAlO_3$), STO ($SrTiO_3$), un substrat métallique d'Ag non texturé, un substrat Ag à texture bi-axiale, ou un substrat ZrO_2 stabilisé par l'oxyde d'yttrium (YSZ).

8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le gaz porteur utilisé pour le transport de l'aérosol peut être choisi parmi l'argon et l'azote.

15 9. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la pulvérisation de l'étape b) est effectuée pendant une durée supérieure à 3 min.

10 10. Substrat revêtu d'une couche micrométrique de $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ ($y \leq 0,08$), caractérisé en ce que la couche a une épaisseur de quelques microns et une densité de courant critique (J_c) supérieure à 10^6 A/cm² à 77K.

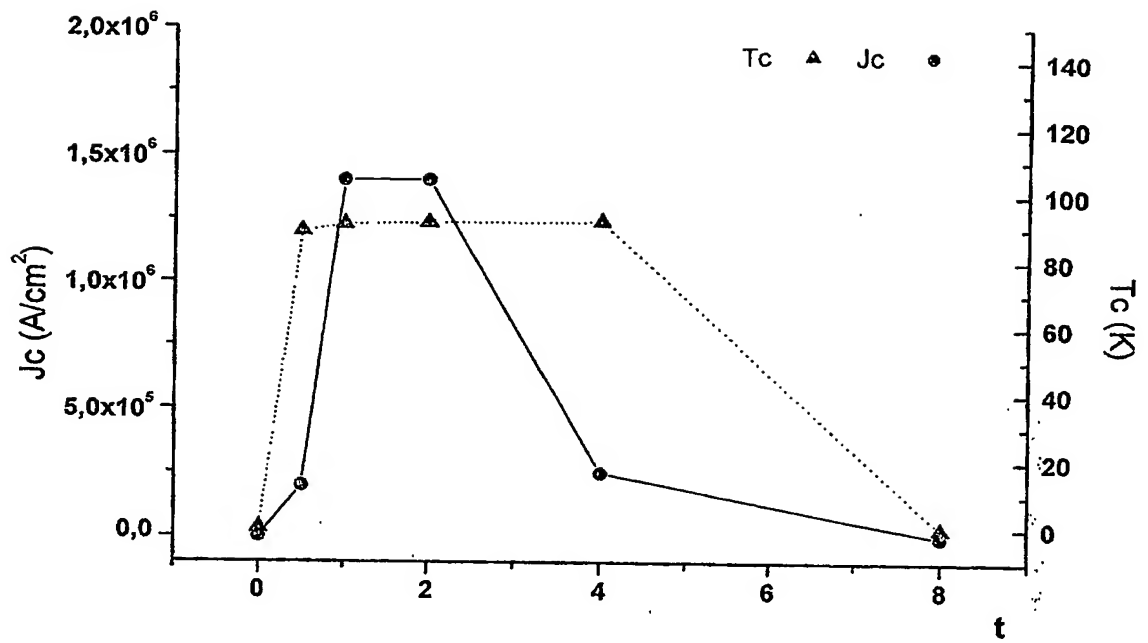


Fig. 1

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

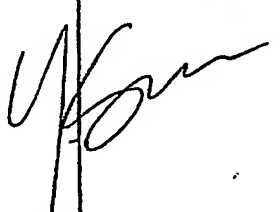
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30.

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.. / 1..

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 113 W / 260399

Vos références pour ce dossier (facultatif)		B0433FR	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0205217	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Couches épaisses de YBa2Cu3O7-y, procédé pour leur préparation			
LE(S) DEMANDEUR(S) : Centre National de la Recherche Scientifique 3, rue Michel Ange 75016 PARIS			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		ODIER	
Prénoms		Philippe	
Adresse	Rue	17 chemin de Bellevue	
	Code postal et ville	38640	CLAIIX
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		WEISS	
Prénoms		François Florent	
Adresse	Rue	55 chemin du Moulin	
	Code postal et ville	38330	MONTBONNOT
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		SUPARDI	
Prénoms		Zainul	
Adresse	Rue	Jl. Banyu Urip Kidul II N° 54A RT. 15 RW.04	
	Code postal et ville	60254	SURABAYA - INDONESIA
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Yvette SUEUR (CPI 92-1232) Le 25 avril 2002			

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.